



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05251415 A**(43) Date of publication of application: **28.09.93**(51) Int. Cl. **H01L 21/304**(21) Application number: **04050633**(22) Date of filing: **09.03.92**(71) Applicant: **HAMAMATSU PHOTONICS KK**(72) Inventor:  
**MIZUSHIMA YOSHIHIKO**  
**TAKAOKA HIDEJI**  
**INAZAKI SATOSHI**(54) **METHOD AND APPARATUS FOR SURFACE TREATMENT**

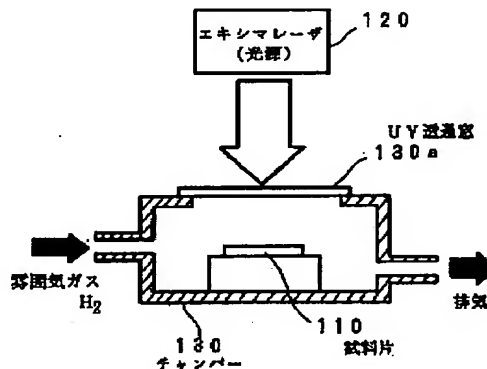
filled in the chamber 130 is discharged.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To realize excellent cleaning and the like by placing an object to be treated in hydrogen atmosphere and irradiating the object with ultraviolet ray for dissociating hydrogen molecule thereby performing dry treatment causing no damage on the object or the surface thereof.

**CONSTITUTION:** An object 110 to be treated is placed in hydrogen atmosphere and irradiated with ultraviolet ray for dissociating hydrogen atom. The surface treatment apparatus further comprises a chamber 130 of hydrogen atmosphere in which the object 110 is placed and a light source 120 emitting ultraviolet ray for dissociating hydrogen molecule and irradiating the object 110 with the ultraviolet ray. For example, the ultraviolet light source 120 is an excimer laser having wavelength of 270nm or below. The chamber 130 has a uv transmittable window 130a made of synthetic quartz or  $MgF_2$  crystal, and the light from the light source 120 passes through the window 130a and impinges on the surface of a sample piece 110. Atmospheric gas, i.e.,  $H_2$  gas, is introduced into the chamber 130 and the gas previously



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-251415

(43)公開日 平成5年(1993)9月28日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 21/304

識別記号

341 D

庁内整理番号

8728-4M

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-50633

(22)出願日 平成4年(1992)3月9日

(71)出願人 000236436

浜松ホトニクス株式会社

静岡県浜松市市野町1126番地の1

(72)発明者 水島 宜彦

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ

トニクス株式会社内

(72)発明者 高岡 秀嗣

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ

トニクス株式会社内

(72)発明者 稲崎 聡

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ

トニクス株式会社内

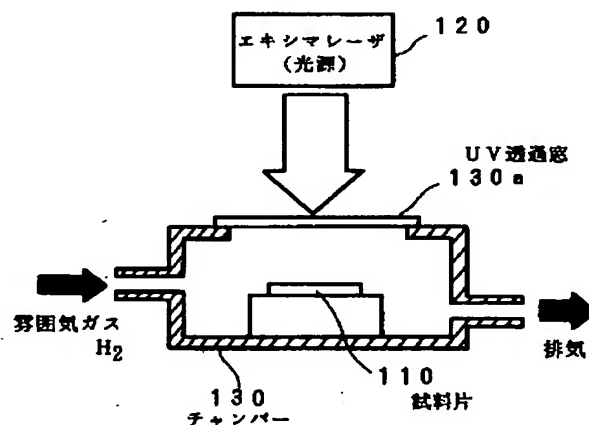
(74)代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

(54)【発明の名称】 表面処理方法及び装置

(57)【要約】

【目的】 より良好な光処理技術を提供する。

【構成】 この装置は、エキシマレーザの光源120と、試料片110が置かれたチャンバー130とを有する。光源120には、活性な原子状の水素を発生させる為に必要な光子エネルギーを有する波長270nm以下のエキシマレーザが用いられている。チャンバー130は、合成石英またはMgF<sub>2</sub>結晶でできたUV透過窓130aから光源120の光を入射し、試料片110の表面に照射されるようになっている。また、チャンバー130には、雰囲気ガスである水素H<sub>2</sub>を導入するとともに内部に溜ったガスを排気するようになっている。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 処理対象を水素雰囲気中に置き、水素分子を解離させる紫外光を前記処理対象に照射することを特徴とする表面処理方法。

【請求項 2】 前記紫外光の光源は、波長 270 nm 以下のエキシマレーザであることを特徴とする請求項 1 記載の表面処理方法。

【請求項 3】 処理対象が置かれた水素雰囲気気のチャンバーと、水素分子を解離させる紫外光を発生するとともに前記処理対象に照射する光源とを備えることを特徴とする表面処理装置。

【請求項 4】 前記紫外光の光源は、波長 270 nm 以下のエキシマレーザであることを特徴とする請求項 3 記載の表面処理装置。

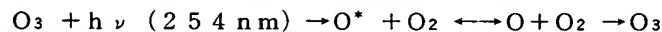
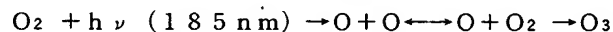
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

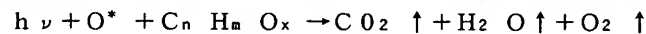
【産業上の利用分野】本発明は、半導体などの材料表面の超清浄化を行うための表面処理方法及びその装置に関する。

## 【0002】

\*



## ③ 紫外光による化合物の結合切断、活性酸素との反応



(ここで、 $h\nu$  は波長 185 nm ~ 254 nm の光) この方法は無溶媒、非接触で洗浄できるので、不純物汚染が少ないなどの利点を有するほか、反応メカニズムから除去物を気化して除去する為、パーティクル (異物) の発生が少ないなどの長所がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の光洗浄では、有機物など分解酸化する成分の除去に限られ、金属、無機物等気化しにくいものは除去できない。また、有機物の除去についても、一般に除去速度が遅く、サブミクロンオーダー以下の薄膜除去に用途が限られる。特に、酸素と紫外光を利用した表面処理法は、基本的には酸素原子の酸化作用を利用した処理法であるので、金属表面の処理に用いた場合、有機物の除去とともに金属表面を酸化して酸化膜が形成される結果絶縁性などの問題が生じてしまうという欠点を有する。

【0006】これらの欠点を改善する方法として酸素のかわりに水素を用いた水素 ( $H_2$ ) - 紫外光を利用した光洗浄技術が考えられている。この水素-紫外光を用いた光洗浄技術の例として特開昭 61-87338 に記載されている。この特開昭 61-87338 記載の方法は、加熱と紫外光で Si 水素化合物を離脱させる方法である。即ち、加熱して昇温し Si 原子を熱振動させ、また、Si 表面の吸着によって生じた Si 水素化合物と Si 原子との原子間結合を紫外光で切断することで Si 水素

\*【従来の技術】近年、半導体産業を初めとした先端分野ではサブミクロン単位まで微細化が進み、それに伴う微細加工では、デバイスにダメージを与えることなく高精細な加工が可能な、洗浄、デボンジション、エッチングなど各種表面処理技術が必要となっている。例えば、洗浄技術においては、加工寸法の 10 分の 1 程度の異物の混入も許されないため、それにとまって超精密な洗浄技術が不可欠となっている。これらの超精密な洗浄では、従来の溶剤や超音波洗浄だけでは不十分で、近年、酸素と紫外光を用いた光洗浄技術は、分子レベルまでの有機膜の除去が可能な為注目され実用化され始めている。

【0003】酸素 ( $O_2$ ) - 紫外光を利用した光洗浄では、低圧水銀ランプの 185 nm, 254 nm の紫外光が利用され、反応メカニズムとしては以下のようになる。

【0004】① ランプによる紫外光の発生 (波長 185 nm, 254 nm)

② 紫外光によるオゾン、活性酸素の発生  $O_3$  : オゾン,  $O^*$  : 活性酸素

による揮発性分子の生成、分解気化成分の除去

化合物を解離させて洗浄するものである。この方法は、加熱による熱的なダメージを与える可能性がある。そのため、この方法を用い得る範囲は限定されたものになる。

【0007】このように、水素 ( $H_2$ ) - 紫外光を利用した光処理技術は現在研究開発途上であり、より良好な方法が求められている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の表面処理方法は、処理対象 (シリコン基板、ガラス、金属など) を水素雰囲気中に置き、水素分子を解離させる紫外光を処理対象に照射することを特徴とする。

【0009】また、本発明の表面処理装置は、処理対象が置かれた水素雰囲気気のチャンバーと、水素分子を解離させる紫外光を発生するとともに処理対象に照射する光源とを備えることを特徴とする。

【0010】本発明の表面処理方法及び装置の紫外光の光源については、波長 270 nm 以下のエキシマレーザ ( $KrF$  (248 nm),  $ArF$  (193 nm),  $F_2$  (157 nm) のエキシマレーザなど) であることを特徴としても良い。

## 【0011】

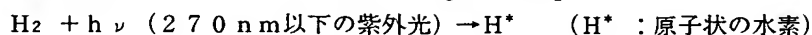
【作用】本発明の表面処理方法及び装置では、水素中で紫外光を照射することによって原子状の水素 ( $H^*$ ) が発生し、この活性な原子状の水素が反応種として処理対

象の表面処理に用いられる。即ち、活性な原子状の水素と、処理対象の表面に付着した有機物などが反応し、また、紫外光によって反応が促進される。これによって処理対象の表面付着物が分解酸化し除去される。

【0012】波長270nm以下のエキシマレーザを用いる場合、原子状の水素の発生とともに光子エネルギーの大きい紫外光の照射によって、より反応が活発になって併用効果が伴う。

【0013】

【実施例】本発明の実施例を図面を参照して説明する。図1には、本発明の表面処理方法を用いた装置の一実施例が示されている。この装置は、エキシマレーザの光源120と、試料片110が置かれたチャンバー130と\*



水素中で紫外光を照射することにより、上記のような原子状の水素 $H^*$ が発生し、これが活性である為に、表面反応をし、また、紫外光によって表面反応が促進する。

【0016】図1に示すような装置にて、試料片110としてガラス片、金属片を用いて表面処理効果を調べた。表面の洗浄処理効果は、紫外線照射前、及び照射後の純水との接触角 $\theta$ を比較する事により行なった。また金属片についてはオージェ分析により表面の酸化状態もあわせて測定した。このとき、KrF, ArFなどのエキシマレーザ(ピークパワー5MW/cm<sup>2</sup>)の試料片110でのエネルギー照射密度75mJ/cm<sup>2</sup>で行った。

【0017】図2, 3はその結果を雰囲気ガスを比較して示したもので、図2は試料片110にガラス板を、図3は金属板を用いたものである。これらの図からわかるようにガラス板、金属板とも紫外光照射時間の経過とともに、光洗浄効果による接触角の低下が見られる。また、雰囲気ガスでは空気、純酸素に比べて $H_2$ を使用した方がより著しい洗浄効果がみられた。また、アルミニウム金属板を用いた光洗浄では、 $O_2$ —紫外光洗浄では60秒照射後では1000Å<sup>°</sup>の酸化膜被膜の形成が見られたが、 $H_2$ —紫外光洗浄ではほとんど酸化膜の形成は見られず、紫外光照射前の表面状態を維持していた。このように、良好な表面処理が行われている。

【0018】この方法は、還元性を有する $H_2$ を利用した処理方法であるので、金属表面を酸化することが無く、広く有機膜の除去に利用し得る。また、有機膜の除去速度は酸素 $O_2$ よりも速く、また、酸素 $O_2$ の場合よりも解離エネルギーが高い為、酸素 $O_2$ ではエネルギー的にできない分子結合の解離もできる為応用範囲が広いものになっている。

【0019】半導体工業においては、特にハロゲン化シリコンなどによるエピタキシャル技術が知られており、またシラン系ガスの光分解プロセスも多く研究された例がある。これらにおいて、光照射の果す役割は、ハロゲ

\*を有する。光源120には、活性な原子状の水素を発生させる為に必要な光子エネルギーを有する波長270nm以下のエキシマレーザ即ちKrF(248nm), ArF(193nm), F<sub>2</sub>(157nm)などのエキシマレーザが用いられている。チャンバー130は、合成石英またはMgF<sub>2</sub>結晶でできたUV透過窓130aから光源120の光を入射し、試料片110の表面に照射されるようになっている。また、チャンバー130には、雰囲気ガスである水素 $H_2$ を導入するとともに内部に溜ったガスを排気するようになっている。

【0014】試料片110の表面における反応メカニズムはつぎの反応式に示される。

【0015】

ンによる表面反応の補助的なものとなっている。即ち、表面温度上昇効果やハロゲン化水素の分解を加速することによるもので、本発明のように、水素原子自体の結合活性を直接利用してはいない。本発明では、水素が直接紫外光によって分解され、活性水素原子として表面酸化物の還元を行なっており、これが有効に作用しているのである。

【0020】水素分子を分解する際、プラズマグロー効果を行うのはイオンも発生して表面ダメージないし荷電も起すので好ましくない。本発明では、270nm以下の波長のエキシマレーザ光により発生せしめた水素原子源が充分強力な表面反応作用がなされることに立脚しており、半導体表面装置に極めて有効である。

【0021】このように、本発明では、 $H_2$ は還元性を有するために酸化などの問題を生じることが無いこと、また原子状の水素( $H^*$ )の場合、とり出しうるエネルギーは436KJ/mol、これに対して $O^*$ の場合は139KJ/molなので $H^*$ の方がずっと活性であり、反応範囲が広いとともに反応速度も早く、洗浄効果は大きいことが予想される。

【0022】また、前述の従来技術の例では、使用する紫外光が水素分子のH—H結合エネルギーを解離し、原子状水素( $H^*$ )を生成するのに必要なエネルギー436kJ/molに対応する光子エネルギーを有する270nm以下の波長の紫外光を利用しておらず十分な効果は期待できない。Hg—Xeランプなどの200~420nmの紫外光を利用した応用例が記述されているが、これらのインコヒーレント光源では、レンズ等で集光したとしても照射面強度はmW/cm<sup>2</sup>~W/cm<sup>2</sup>レベルで光洗浄光源としては不十分である。これに対し、本発明では、エキシマレーザではKrF(248nm), ArF(193nm), F<sub>2</sub>(157nm)と原子状水素の生成に必要な光子エネルギーを上回っており(270nm以下の短波長の高エネルギーが必要)、また、照射面強度もコヒーレント光源であるためにレンズ等で集光す

5

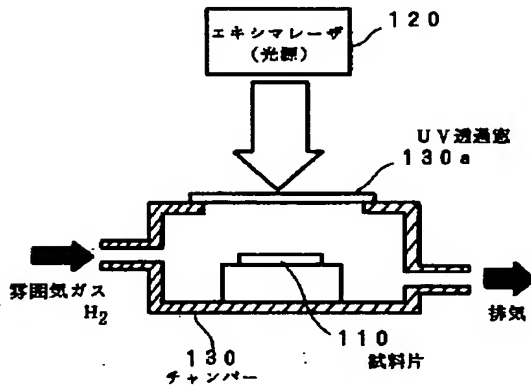
ることによって $\text{kW}/\text{cm}^2 \sim \text{MW}/\text{cm}^2$  が容易に得られるため（インコヒーレント光源の $10^5 \sim 10^8$  オーダーの高密度照射が可能）非常に有効である。

【0023】本発明は前述の実施例に限らず様々な変形が可能である。

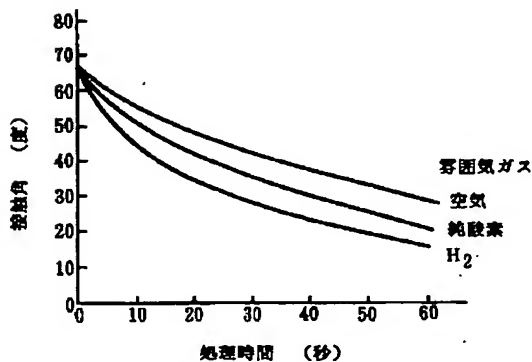
【0024】例えば、 $\text{H}_2$  雰囲気ガスとしては、 $\text{H}_2 - \text{N}_2$ （25% - 75%）希釈ガスでもよいが特に $\text{N}_2$ の効果は無く、 $\text{H}_2$  単独の効果とみなせる。また $\text{H}_2$  混合ガスでは $\text{H}_2$  濃度が高いほど効果的となる為、純水素ガスが好ましい。また希釈ガスとしては不活性ガスとして知られている $\text{Ar}$ 、 $\text{Ne}$ などの希ガスも使用できる。

【0025】

【図1】



【図3】



6

【発明の効果】以上の通り本発明の表面処理方法及び装置によれば、活性な原子状の水素と紫外光によって処理対象の表面付着物が分解酸化し除去される。そのため、処理対象やその表面にダメージを与えることなく乾式で処理をすることができ、より良好な洗浄などを行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の構成図。

【図2】実施例の効果の比較のグラフ。

【図3】実施例の効果の比較のグラフ。

【符号の説明】

110…試料片, 120…光源, 130…チャンバー。

【図2】

